

Fire-resistant acrylic fibres - prep'd. by cont. nonflam. treatment with acidified hydroxylamine

Patent Assignee: (MITR); MITSUBISHI RAYON CO LTD(MITR)

Patent No	Kind	Date	Application No	Kind	Date	Update	Type
JP 49054631	A	19740528	JP 197295906	A	19720925	197503	B

Alerting Abstract:

JP A

An acrylic fibre or its product contg. <85 wt. % acrylonitrile units is continuously treated with acidified hydroxylamine at 100-230 degrees in steam of air to give a product with soly. in DMF <50% and continuously oxidized by heating at <300 degrees in air to give a fire-resistant product. In an example, a 4.8 x 10 to the fifth power-denier tow of 1.5-denier 93:7 acrylonitrile-vinyl acetate polymer filaments was padded with a soln. contg. hydroxylamine sulphate (I) 150, NaOAc. 3H₂O 150, and Na alginate 5g/l at 20 degrees and pH 5.4, squeezed to 60% pickup, heated 15 min. in steam at 120 degrees, and washed. The tow with soly. in DMF 18% was passed through an oven at 150 (entrance), 280 (centre), and 200 degrees (exit) for 60 min. with 0.1g/denier tension to give a nonflammable product with tenacity 1.1g/denier and elongation 10%. compared with 0.2 and 1, resp., for a similar tow without I treatment. The latter burned with flame and smoke.

DWPI Class: A14; A94; F01;



貢献金

2000

特許申請

(正) C

後記号ナシ

昭和47年9月25日

特許庁長官 三宅幸夫 謹

1. 発明の名称
新規耐炎性繊維の連続製造法2. 発明者
名古屋市千種区希望ヶ丘103-13
小野道風 他2名3. 特許出願人
東京都中央区京橋2丁目8番地
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 清水善三郎4. 代理人
東京都港区芝西久保町15番地
泥ノ門通ビル
(6653) 弁理士 田村武敏 他1名

5. 送付書類の目録

(1) 明細書 1通
(2) 図面 1通
(3) 願書副本 1通
(4) 会社状 1通

47 095906

明細書

1. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

2. 特許請求の範囲

少くとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミンと反応せしめた後熱処理を行うに際し pH の酸性領域中で100°~230°Cの温度条件範囲で連続操作下に処理して反応物のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と反応物を300°C以下の酸化性雰囲気中で連続操作下に脱炭熱処理する脱炭工場とかなる事を特徴とする新規耐炎性繊維製品の連続製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリル系繊維から耐炎性繊維を簡便的に得る方法に関する。

アクリル系繊維から耐炎性繊維を得る方法としては、例えばTex. J. S. 882(1960), 特公

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-54631

⑬公開日 昭49.(1974)5.28

⑭特願昭 47-95906

⑮出願日 昭47.(1972)9.25

審査請求 (全16頁)

序内整理番号 ⑯

4211 97 42 E0

⑯日本分類

昭39-14052, 特公昭41-15254, 特

公昭47-10251等に先駆されているよう
にアクリロニトリル、又はアクリロニトリル
含有率の高い共重合体から得られた繊維、又は
加熱によりロジン間の架橋反応を促進させる効
果として第三成分を加えた特殊な繊維を熱処理
する方法が代表的に知られるが、その他として
熱処理前に例えはリン酸アンモニウム、スルフ
アミンやアンモニウム等の如き薬品を付着処理
して耐炎化促進を目的とした方法等がある。

しかしこれらの方法はいずれも工業的には
不充分で実用性の低いものと認められる。

その主な理由として、特殊な共重合体の繊維
を必要とすること、又薬品付着処理による耐炎
化促進効果を目的としたものは工業的には品質
面と生産性のバランスがくずれ品質的にすぐれ
たものを安定して安く大量に供給する領域に適
してなかつた。

一方、本発明者等はアクリル系繊維の耐炎化
を圖るために先にヒドロキシルアミンをアクリ

(1)

(2)

ル系繊維の耐炎化を図るために先にヒドロキシルアミンをアクリル系繊維に化学的に反応せしめて変性繊維を作つた後、これを熱処理することによりすぐれた耐炎性と機械的性能を有することを見い出して発明し、特許昭46-83511として特許出願を完了している。

本発明者等は、特に薬品処理方式でしかも連續して安定に実施しうる方法について調査検討し、且つ本発明者等による前記発明を繊維変性について前段における化学処理工程を一層簡潔化して連続操作が容易に行なえる如く改良し、次の熱処理工程の連続化に結びつける事について調査研究の結果本発明を完成した。

知ら、本発明の要旨とするところは、少くとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミンと反応せしめた後、熱処理を行なうに際し、pHの酸性領域中で100~230℃の温度条件範囲で連続操作下に処理して反応物のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下に前工程と

(3)

く47~50になる様に調節しておくか又は酸性雰囲気による様に蒸気又は乾熱処理を行なえばよいが予め酸性領域の水溶液に浸漬して行なう方法の方が反応時のpHは安定している。

又著者の熱媒体の選択の理由はアクリロニトリル系繊維とヒドロキシルアミンの反応効率が上記酸性領域系の反応では一定量のヒドロキシルアミンを使用した場合処理率比の低下と共にその改質効率が上昇し、又更にはその他の熱媒体として熱水溶液よりも、蒸熱、乾熱処理の方が反応の平衡に達する迄の時間がはるかに短縮でき具体的には20分以下である。

従来、アクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応はアクリロニトリルのニトリル基とヒドロキシルアミンが反応し、アミドオキシム、又はイミドオキシム化が起こるとされており、これらの反応は主にアルカリ性側で行なわれていた。

本発明者等は本発明及び先に完成した特許昭46-83511に供し得る変性化繊維を簡単

(5)

特許 第49-54631-2
反応を50℃以下の酸化性雰囲気中で連續操作下に焼成熱処理する焼成工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性繊維製品の連続製造方法に関する。

本発明においては、アクリル系繊維を変性化する工程と変化された繊維を熱処理する工程とに分けられるが前者の変性化工程の簡略化に特徴がある。

即ち変性化工程に於けるアクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応を後述するジメチルホルムアミド(D.M.F.)に対する溶解度が50%以下好ましくは30%以下になる様に変性化反応をpHの酸性領域で100~230℃の温度を有する蒸熱又は乾熱処理を行なえば連続的に且つ既時間の内に目的とする変性化繊維が得られる。

この場合反応系を酸性領域に保つことと蒸熱又は乾熱処理することとの二つが簡略化の主因子であるが前者の目的のためには後述するヒドロキシルアミンの水溶液を予めpH7以下好まし

(4)

に得る方法として前述の如く酸性領域で連続的に処理することにより得られることを見い出したのであるがその理由としてアルカリ性で行なうとヒドロキシルアミンが遊離して次のような不都合が発生したためであるものと考える。

(1) 遊離のヒドロキシルアミンとアクリロニトリル系繊維の反応が非常に急激で且つ不均一に反応する。(変性率の発生)

(2) 水溶液が不安定で温度の上昇と共に分解する。

(3) 人体に有毒で取り扱い難い。

(4) アクリロニトリル系繊維との反応で副反応が起り(主に加水分解)、且つすぐれた耐炎化効果と機械的性能が得られない。

然し前述した様に酸性領域ではこれらの点ではるかにすぐれており、操作上連続化が容易である。

本発明におけるpH7以下のヒドロキシルアミン水溶液を得るには通常市販されているヒドロキシルアミン無機塩類塩をそのまま用いるか、

(6)

又は、向と無機強酸塩の酸に対して等モル以下の弱塩基性塩を加えることにより可能であり、この場合遮離される弱酸はヒドロキシルアミンの弱酸塩になつてゐる。

通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩とは塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。

弱塩基性とはカチオン成分として(1)Na,Kなど初期律表第1族のアルカリ金属、(2)Ca,Mg,Zn,Baなど初期律表第2族の金属及び(3)アンモニウムであり、アニオン成分としては常温に於ける溶解度が1 mol/l以上上の弱酸である。

従つて上記性能を満足する弱塩基性塩の工業的生産に実績に使用される代表例を示すと次の物が挙げられ、既に強調能力を有する塩がよい。

第一リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ビロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ニトリルトリ酢酸ナトリウム、ホウ酸等である。

次に本発明で必要なジメチルホルムアミド溶

(7)

性を有する酸、例えば塩酸、酢酸等の酸からなるヒドロキシルアミン塩を用いる方が反応性が高い。

連続処理を目的とした本発明に於いて更に重要な点は熱媒体として飽和蒸気、過熱蒸気又は乾熱によつてヒドロキシルアミン変性化温度を100~230°Cで実施することである。

一般に熱媒体の温度が高くなれば変性化は速かに行なわれる傾向にあり、高溫程その効果は有利となるが235°C以上の高溫になると、改質反応が局部的に起り且つ副反応を伴ない、又ヒドロキシルアミンの分解も生じて必要な改質が行なわれない、そして以後熱處理工程で得られる耐久性改善の品質は耐久性ばかりでなく強度などの物性面でも極めて劣るものしか得られない。

一方熱媒体の温度が95°C以下のようにあまり低温になると、改質効率が非常に低下するので、反応に長時間を要し、本発明の目的とする連続処理法に対して適ひで不列となる。

(9)

特開昭49-5463(3)

解度50%以下の活性アクリル系樹脂を連続的に付着具体的方法を説明する。

先述したpH7以下のヒドロキシルアミンを含む浴液に投油し、例えばマンダルで絞り率40~100%に較りスチーミング又は乾熱処理するのであるが均一な改質効果を得るために均一に付着させ且つ付着の安定性を図る必要がある。そのためこの処理液に安定でしかも反応に対して影響を与えない増粘剤を少量加えることが好ましく、その増粘剤としては例えばアルギン酸ソーダ、カルボキシルメチルセルロース等のアニオン系の樹脂等が有効である。

又蒸気又は乾熱処理する前の予備乾燥は特に必要なが乾燥温度又は過熱蒸気処理の場合は絞り率が20~30%前後になる程度に予備乾燥をした方が変性化反応が均一に且つ短時間に得られやすが必ずしも本発明の工程として不可欠工程ではない。

スチーミング法の場合は処理液は低pHよりpH4.5~6.5位が好適であり乾熱法の場合は異革

(10)

従つて熱媒体としては飽和蒸気を用いる場合は100°C以上好しくは105~110°C、過熱蒸気の場合は100°C以上好しくは110~230°C、乾熱の場合は130°C以上好しくは150~230°Cの範囲が好適であり、工程の組み方によつては熱媒体と組み合せて2回以上の処理を行つて変性化の時間短縮化を図ることが出来る。

又乾熱處理の場合はTex.R.T.50-682-(1960)に記載されている様に熱處理触媒としてヒドロキシルアミンを少量使つて熱處理する例があるが本発明の主旨と異なるのは云う迄もない。

第1図はヒドロキシルアミン候補塩に酢酸ソーダを加え、pH5.8の処理液を第1表の条件で処理した場合の反応時間と改質度(ジメチルホルムアミド溶解度50%以下にするには5分、同じく50%以下にするには10分前後の反応時間で充分であることを示している。第1図は緩軸に溶解度(%)、横軸に時間(分)を示した

(11)

ものである。

第 1 表

	ヒドロキシルアミン付加量*	温度
スチーミング法	10% 0Wf	120°C
乾 热 法	18% "	180°C

*ヒドロキシルアミン硫酸塩換算値
を示す。

本発明で規定するアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度測定は糸料約1gを精粹しこれをW₁とし100°Cのジメチルホルムアミドに90°Cで20分間浸漬しグラスフイルターで分別して水洗、乾燥後残渣を精粹してこれをW₂とした面台に次の式で求められるものである。

$$\text{溶解度} (\%) = W_2 - W_1 / W_1 \times 100$$

本発明は直線的に耐炎化する熱処理工程の直前に前述のような活性アクリル系繊維を用ひのであつてこの2つの工程は互に有機的に連続

(11)

た例では第2圖の如くジメチルホルムアミド溶解度が低くなる程燃焼面で可能となり実際に生じる場合ジメチルホルムアミド溶解度50%以下が必要であることを示している。

第2圖は燃焼時間(分)、熱処理溶解度(%)を示している。

耐炎性に対する熱処理温度と燃焼時間の関係は燃焼が早いと燃焼時間で可能となる。即ち逆比例關係にあることは従来から知られているところであるが、この点は本発明の場合も全く同じであり、従つて熱処理条件は耐炎性の面だけでなく機械的性能などとの品質上のバランスを総合的に考慮して決定する。

一般には炭化在熱処理中で300°C以下たとえは空気中の面台では260~300°Cで約60分以下では可能である。

本発明における耐炎性的判定法は、自衛省(消防庁)の法規制試験法「45度ミクロバーナー法」を準拠し、その時の耐炎性を下記の如く4段階にランク付けしたもので耐炎性A,Bはす

(12)

特開昭49-54631(4)

化されている。例えは改質工程の水洗及び重転換工程を必要により導入し改質工程と熱処理工程の連続性を調整することが可能である。

次に本発明の耐炎化熱処理工程について説明する。

本発明の耐炎性条件は300°C以下の空気中で一定の張力をかけながら前述の如く改質された活性アクリル系繊維を連続的に移動させながら処理するものである。

熱処理条件を支配するものは繊維についてはヒドロキシルアミンによる改質度、即ち、ジメチルホルムアミド溶解度と構成单繊維の繊度であり、それによつて処理温度と時間が決定されるが同時に機械的性能に対する直接的な点は熱処理工程中の該繊維に与える張力や収束度の影響が大きい。

前述する耐炎性以上を得るために一定処理温度280°Cに於けるヒドロキシルアミン改質(ジメチルホルムアミド溶解度)と処理時間の關係を単繊維繊度1.5デニールのトウを使用し

(13)

された耐炎性を示すしている。

耐炎性 A...炎、煙全くなし(耐炎性優秀)

B...炎は全くなし、若干煙が出来る(耐炎性良好)

C...最初だけ炎がわずかにあるが、すぐ消火する(耐炎性やや不良)

D...炎、煙共に認められる(耐炎性不良)

耐炎性に対して直接的な因子は原アクリル系繊維の繊度であり一定の処理温度では繊度が大きい程処理時間は長くなる。

次に機械的性能面に特に大きな影響を与える熱処理工程中の張力はフライメントヤーン、トウなどは一軸方向だけで良いが織物、織成物など布帛の場合には、巾方向の張力制御も必要であり、即長保持ないしは5%以下の伸長させるに要する張力を必要とする。熱処理時の繊維の収束度はあまり極端に高いと熱の伝わり方及び繊

(14)

織自身の劣化劣化が不均一になり品質の安定化に悪影響を与えるので 1.45 g/d 以下が好ましい。

次に本発明で重要な点は耐炎化熱処理工程へ送る速度は改質工程中の速度と同じにする必要があるが少くとも改質工程中の速度より遅くしなければならない。

このようにしてヒドロキシルアミン処理を本発明の方法に従つてつくられた耐炎性織維の品質をトウの例で述べると強度 $1.0 \sim 1.5 \text{ g/d}$ 伸縮率 $1 \sim 1.5 \%$ 乾細胞強度 $0.2 \sim 0.5 \text{ g/d}$ を有する衣料用織維としての性能をもつては筋織成の改質化加工に何ら支障を与えることなく得られた二次製品の機械的性能面は実用上難念すべき点は全くない。

本発明は通常のアクリル織維から耐炎性織維を連続的に得ることを目的としているため当然のことと乍ら織維の加工はフィラメント、トウ筋織系の他に織物織物、不織布でも長尺品であれば可能である。そして織物の場合は織物織板

(15)

較り率

60%

ステーミング条件

$120^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ 分}$ (過熱蒸気使用)

洗浄浴条件 非イオン活性剤 $1\% / 2$

温度 90°C

上記条件で改質された変性アクリル系織維のジメチルホルムアミド溶解度を本文に述べた方法により別途測定したところ▲条件は 1.8% であり△条件は 1.3% であつた。

改質前の強度は 1.00 g/d であった。

次に入口の温度が 150°C 、中央部分が 280°C 、出口が 200°C にコントロールされた熱処理室中を 60 分間 0.1 g/d の張力をかけながら、連続的に処理した。

得られた織物の性能は第2表に示す如くヒドロキシルアミン処理したものは未処理品に比べて耐炎性及び機械的性能がいずれもすぐれている。

又ヒドロキシルアミン処理液の pH が異なる A、

(17)

特開昭49-546315

直に巾方向の張力制御装置が更に必要であるけれども得られた耐炎性製品は極めてすぐれた品質など特性をもつたものが得られる。

以下本発明を実験例によつて証明する。

実験例 1

アクリロニトリルを 9.5 重量%、酢酸ビニル 7 重量% 含む三菱レイヨン社製のアクリル系織維「ホンネル 17」(直販樹脂) ブライト、 1.5 デニール、 4.8 万トーカルデニールのトウを下記の処理液にてハッティングし常圧下樹脂スチーマー中を連続させながら連続的にヒドロキシルアミン処理及び洗浄処理を行い、引継ぎ耐炎化熱処理工程に移した。

処理液成分	A 條件	B 條件
ヒドロキシルアミン、硫酸	150 g/l	150 g/l
酢酸ナトリウム水溶液	〃	300 g/l
増粘剤(カルボン酸ソーダ)	5 g/l	5 g/l
pH	5.4	8.1
温度	20°C	20°C

(16)

■条件を比較すると強度側である▲条件がアルカリ性側の■条件より耐炎性はかりでなく機械的性能もはるかにすぐれたものが得られた。

第一表

試験料	耐炎性	強度(g/d)	伸度(%)	縮筋強度(g/d)
ヒドロキシルアミン処理品	▲	1.71	1.1	10 ²
■	■	1.75	0.7	4
■	未処理品	1.80	0.2	1

実験例 2

アクリロニトリル 9.7 重量%、アクリル酸メチル 3 重量% からなる 120 g/l 60°C のアクリル系フィラメントを下記処理液に浸漬し、同処理液を織維に対して 50 番付織させた後 105°C の細胞蒸気で 1.5 分処理した。

そして引継ぎ実験例-1と同じ方式で耐炎化熱処理を行つた。

(18)

処理条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	200g/l
第二リン酸アンモニウム	150g/l
pH	6.2
温度	30°C

上記条件で改質された後性アクリルファイラメントのジメチルホルムアミド溶解度は20%であり、改質前の同繊維のジメチルホルムアミド溶解度は10%であつた。

耐炎化熱処理後の被覆性はめらか表面を有するヒドロキシルアミン処理品は耐炎性及び機械的性能のすぐれたファイラメントであるのに對し、未處理同ファイラメントを同一条件で熱処理したものは耐炎性ばかりでなく機械的性能も劣つた。

第3表

サンプル	耐炎性	強度(g/d)	強度(g/d)	伸度	粘度強度(g/d)
ヒドロキシルアミン塩酸塩	A	2.2	1.1	7	0.2
未処理品	D	2.4	0.2	0.5	余り

(19)

中央加熱部	290°C
出口部	250°C
オーバーフィード率	1.0%
処理時間	40分

熱処理後の得られた性能は第4表に示す如くヒドロキシルアミン塩酸塩を付着していないものは耐炎性及び機械的性能が極めて劣つているのに對し同薬剤処理品のそれは実用性の高い耐炎性繊物が得られた。

尚乾熱処理機に入つた繊物を30分後に出したもののはヒドロキシルアミン塩酸塩付着品は完全に乾燥し黄褐色を呈しており、そのジメチルホルムアミド溶解度は4.8%であつた。一方同薬剤を付着していないものは同様に着色していたがそのDMP溶解度は1.0%であつた。

第4表

	耐炎性	引張強度(g/d)		伸度(%)	
		絆	綿	絆	綿
ヒドロキシルアミン塩酸塩	B	7.5	2.4	11.0	9.5
同上未処理品	C-D	1.5	1.6	1.0	1.1

(2)

実施例3

アクリロニトリル100%のアクリル繊維24を用いて4.8%メートル番手單糸の毛織糸を紡出し巾9.0mmの手織物をつくつた。

この織物を下記処理浴に浸漬し、絞後赤外線ヒーター部をノンタッチで通過させて予備乾燥後テンダー式熱処理機を用いて通常的乾燥処理によるヒドロキシルアミンとの反応及び耐炎化熱処理を実施した。

処理条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	100g/l
透透剤(カチオン活性剤)	2g/l
pH	3.6
温度	20°C(常温)

紡り率

6.0%

予備乾燥後の含水率

2.0%

乾燥処理条件

人口温度	200°C
------	-------

(20)

実施例4

アクリロニトリルを8.5重量%、アクリル酸メチルを1.5重量%含む1.5%のアクリル系繊維からなる4.0%メートル番手單糸を用いて巾9.0mmで両面組織の織地を編成した上記織地の△は下記処理液に浸漬し絞後ステーミング処理、水洗、耐炎化熱処理を通常的に行ない他の織地○については直接耐炎化熱処理を同様に実施した。

処理液条件

ヒドロキシルアミン塩酸塩	150g/l
トリポリリン酸ナトリウム	150g/l
増粘剤(アルギン酸ソーダ)	5g/l
pH	5.6
温度	20°C

紡り率

6.0%

ステーミング条件

100°C×20分

洗滌条件 (非イオン活性剤 1% / 20°C)

実施例-3と同じ熱処理装置を用いてオーバーフィード率1.5%処理時間を20分に當は実施

(2)

例3の条件下熱処理したところ第5表に示す如く△処理品は耐炎及び機械的性能のすぐれたものであるのに対しても△処理品は耐炎性並びに機械的性能の共に劣るものしか得られなかつた。

尚熱処理前の各織地の△△△溶解度測定結果は第5表の通りである。

第 5 表

織地	ジメチルホルムアミド溶解度(%)	耐炎性	引張強度(%)		伸長率	
			経	緯	経	緯
A	32	△～B	4.0	2.5	5.5	6.5
B	100	D	0.5	0.2	1	5

実施例5.

実施例1と同様の耐炎からなるアクリル系織地で通常の不織布工程を経て日付25.6.8ノットの不織布を作成した。

この不織布に用いられた原綿構成は以下に示す試験AとBとを60%と40%混和したものである。

(23)

間隔當する織に連続処理したところ耐炎性△で風呂の良好な実用性の高い不織布が得られた。

比較として変性化しなかつた不織布を脱成した物は耐炎性は△であり製品性能は極めて粗陋で且つもろいものであり実用性は全くなかつた。

	耐炎性	溶解度(%)
本実施例不織布	△	8.5
比較例不織布	D	17.0

4. 図面の簡単な説明

第1図はアクリル系織地をヒドロキシルアミン処理に於ける改質結果(ジメチルホルムアミド溶解度)を示した曲線であり、第2図はヒドロキシルアミン処理した△耐炎性織地を耐炎化熱処理時に於ける耐炎時間と改質度(ジメチルホルムアミド溶解度)と関係を示す曲線である。

著作権人：三菱レイヨン株式会社

代理人弁理士 因村武敏

本村芳男

(5)

特許登録番号 546317

	織地A	織地B
单成分テニール	1.2	1.2
向上カット量	7.6%	7.6%
ステーム吸縮率	0%	2.5%

この不織布を100gの蒸気でステーム吸縮させた後下記浴に連続的にバッティング放浴し140℃の条件、過熱蒸気中に10分間蒸縮させ小洗、ソーピング処理を行つた。

バッティング液

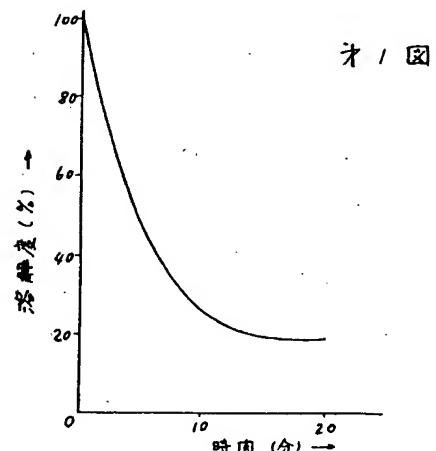
ヒドロキシルアミン硫酸塩	12.0g/l
トリホリリン酸ソーダ	100g/l
アルギン酸ソーダ	5g/l

pH
温度

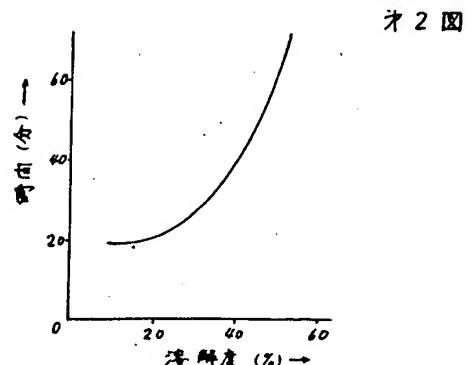
取り率
沈着条件
井イオン活性剤1% / l
70℃

上記ヒドロキシルアミンで変性化された不織布をテンターハルの熱処理機で280度で30分

(24)



第1図



第2図

6. 前記以外の発明者、及び代理人

(1) 発明者

名古屋市西区西宮町 2 の 1
佐原 一
名古屋市東区大幸町 600
赤坂 重紀

(2) 代理人

東京都港区芝西久保明舟町 15 番地
虎ノ門電気ビル
(7184)弁理士 木村 芳男

手続補正書

昭和 48 年 4 月 11 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 事件の表示

昭和 47 年特許願第 5906 号

2. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地

(603) 三愛レイヨン株式会社

取締役社長 清水 喜三郎



4. 代理人

東京都港区芝西久保明舟町 15 番地
虎ノ門電気ビル

(6553) 弁理士 田村 武政

他 1 名

5. 補正命令の日付 自発補正

(1)

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

別紙全文訂正明細書添付の上補正致します。

補正登録

昭和 47 年 9 月 25 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

2. 発明者

名古屋市千種区名塩ケ丘 1 の 13
小野 道風 他 2 名

3. 特許出願人

東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地

(603) 三愛レイヨン株式会社

取締役社長 清水 喜三郎

4. 代理人

東京都港区芝西久保明舟町 15 番地

虎ノ門電気ビル

(6553) 弁理士 田村 武政 他 1 名

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通
- (2) 図面 1 通
- (3) 説明書 本 1 通
- (4) 委任状 1 通

(2)

明細書

6. 発明の発明者及び代理人

(1) 発明者
 ナオヤシマ タカヒコ
 名古屋市西区又郷町2ノ1
 佐原泰
 ナオヤシマ タカヒコ
 名古屋市東区大通町600
 佐原泰

(2) 代理人
 東京都港北区西入発明港町15番地
 先ノ門電気ビル
 (7184)弁理士木村芳男

1. 発明の名称

新規耐炎性繊維の連続製造法

2. 特許請求の範囲

少くとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミンと成性状態で、しかも100°C~250°Cの蒸熱又は乾熱等圧気中で連続操作下に反応させてアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と該前工程で変性されたアクリル系繊維をさらに300°C以下の酸化等圧気中で連続操作下に脱成する工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性繊維製品の連続製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリル系繊維から耐炎性繊維又は該繊維製品を連続的に得る方法に関する。

アクリル系繊維から耐炎性繊維を得る方法としては、例えばTex.R.J.30 882(1960)、特公

(1)

昭59-14032、特公昭41-15254、特公昭47-10251等に発表されているようにボリアクリロニトリルやアクリロニトリル含有率の高い共重合体から得られた繊維、又は加熱によりニトリル基間の環化反応を促進させる効果を有する第三成分を加えた重合体からの繊維を熱処理する方法が代表的に知られているが、その他として熱処理前に例えばリン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム等の薬品を繊維に付着させて耐炎化を促進させようとする方法がある。

しかしこれらの方法はいずれも工業的には不充分で実用性の低いものと認められる。

その主な理由は、特殊な共重合体からの繊維を必要とし、又薬品を付着させる場合には工業的には品質面の生産性のバランスがくずれ、品質的にすぐれたものを安定して安く大量に供給することができないことがある。

本発明者は先にヒドロキシルアミンをアクリル系繊維に化学的に反応せしめて変性繊維を

作つた後、これを構成処理することによりすぐれた耐炎性と機械的性能を有する繊維が得られるを見い出し、特公昭46-83511として出願している。

本発明者等はヒドロキシルアミンで繊維を処理する上記方法についてさらに検討を行な結果、ヒドロキシルアミンによる繊維変性工程を一層簡潔にして連続操作が容易に行なえる如く改良し、これを次の脱成工程と連続化させる事に成功した。

即ち、本発明は、少くとも85重量%以上のアクリロニトリルからなる繊維又は該繊維製品をヒドロキシルアミン成性状態で、しかも100°C~250°Cの蒸熱又は乾熱等圧気中で連続操作下に反応させてアクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度を50%以下にする前工程と該前工程で変性されたアクリル系繊維をさらに300°C以下の酸化等圧気中で連続操作下に脱成する工程とからなる事を特徴とする新規耐炎性繊維又は耐炎性繊維製品の連続製

(2)

(3)

造方法に因る。

本発明はアクリル系樹脂を変性する前工程と変性された樹脂を脱成處理する工程とに分けられるが前者の変性工程の簡略化に特徴がある。

即ちアクリル系樹脂とヒドロキシルアミンとの反応を述べるジメチルホルムアミド(D.M.F.)に対する溶解度が50%以下好ましくは30%以下になる様に、酸性状態で、しかも100°~250°Cの蒸熱又は乾熱空気流で行えは連続的に且つ短時間の内に目的とする変性樹脂が得られる。

この場合反応系を酸性領域に保つことと蒸熱又は乾熱処理することとの二つが簡略化の主因子である。前者の目的のためにはアクリル系樹脂を脱成するヒドロキシルアミンの水溶液を予めpH 7以下好ましくは6.7~3.0になる様に調節しておいても良いし、又100°~250°Cに加熱した様に酸性状態になるような水溶液を用いても良いが、予め酸性領域の水溶液に浸漬する方が反応時のpHが安定している。

(4)

- (1) 通常のヒドロキシルアミンとアクリロニトリル系樹脂は非常に急激に且つ不均一に反応するため変性度が発生する。
- (2) ヒドロキシルアミン水溶液が不安定で濃度の上昇と共に分離が激しくなる。
- (3) 人体に有毒で取り扱い難い。
- (4) アクリロニトリル系樹脂との反応で副反応(主に加水分解)が起り、又すぐれた耐候性と機械的性能を有する樹脂が得られない。等の不都合が発生するが、前述した様に酸性領域で反応させた場合にはこれらの欠点が解消され、操作の連続化も容易になるためと思われる。

本発明におけるpH 7以下のヒドロキシルアミン水溶液を得るには通常市販されているヒドロキシルアミン無機強酸塩をそのまま用いても良いし、又、該無機強酸塩の酸に対して等モル以下の弱塩基性塩を加えて調製しても良く、この場合調製される弱酸はヒドロキシルアミンの弱酸塩になつてゐる。

(6)

又該者の無機媒体の選択の結果、アクリロニトリル系樹脂と一定量のヒドロキシルアミンを酸性領域で反応させる場合には処理浴槽の低下と共に反応効率が上昇し、加熱媒体としては熱水蒸気よりも、蒸熱、乾熱の方が反応の平衡化する迄の時間が短くなる(具体的には1~4時間になる)からである。

従来、アクリル系樹脂とヒドロキシルアミンとの反応はアクリロニトリルのニトリル基とヒドロキシルアミンが反応し、アミドオキシム、又はイミドオキシム化が起るとされており、これらの反応は主にアルカリ性側で行なわれていた。

本発明者等は変性化樹脂を簡単に得る方法として前述の如くアクリル系樹脂をヒドロキシルアミンと酸性領域で連続的に反応させることを見い出したのであるが、その理由は次のように考えられる。即ちアルカリ性の領域で上記反応を行なうとヒドロキシルアミンが遊離して次のようを不都合、つまり

(5)

通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩としては塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。

弱塩基性塩はカチオン成分が(1)Na、Kなどを周期律表第1族のアルカリ金属、(2)Ca、Mg、Zn、Baなど周期律表第2族の金属又は(3)アンモニウムであり、アニオン成分が常温に於ける溶解度が0.1~0.2%以上の弱酸の塩である。

これらの弱塩基性塩の代表例としては、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリホリリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ニトリルトリ酢酸ナトリウム、ホウ酸等があり、これらの中でも緩衝能力を有するものが好ましい。

次にジメチルホルムアミドに対する溶解度が50%以下の変性アクリル系樹脂を連続的に得る方法をさらに具体的に説明する。

先述したpH 7以下のヒドロキシルアミンを含む緩衝アクリル系樹脂を記載し、例えばマングルで織り率40~100%に張り、蒸熱(

(7)

ステーミング)又は乾燥処理するのであるが、均一な改質効率を得るためにヒドロキシルアミンを樹脂に均一に付着させ且つ付着の安定性を図る必要がある。そのためにはこの処理液に安定でしかも反応に対して悪影響を与えない増粘剤を少量加えることが好ましく、増粘剤としては例えはアルギン酸ソーダ、カルボキシルメチルセルロース等のアニオン系の糊剤が有効である。

蒸熱又は乾熱処理する前の準備乾燥は不可欠の工程ではないが乾燥加熱空気又は過熱蒸気中で処理して水分含有率が2.0~3.0%未前後になる樹脂に予備乾燥をした方が変性化反応が均一に且つ短時間に得られやすい。

蒸熱処理をする場合にはヒドロキシルアミン処理液のpHは4.5~6.5位が好適であり、乾熱処理の場合は異常性を有する後、例えは塩酸、酢酸等ヒドロキシルアミン塩を用いる方が反応性が高い。

連続処理を目的とした本発明に於いて更に重

(8)

しくは150~250°Cの範囲が好適であり、工程の組み方によつては異なつた基体を組み合せ2回以上の基處理を行つて変性時間の短縮を図ることが出来る。

なお、乾熱処理の場合 Tex.R.J. 59 882(1960)に記載されている様に基處理触媒としてヒドロキシルアミンを少量使用する例があるが本発明の主旨と異なるのは云う迄もない。

第1図はヒドロキシルアミン乾燥塩に酢酸ソーダを加えた場合、5.0の処理液を第1段の条件下処理した物の反応時間と液膜されたアクリル系樹脂のジメチルホルムアミド溶解度との関係を示すものであり、ジメチルホルムアミド溶解度を5.0%以下にするには5分、同じく3.0%以下にするには10分前後の反応時間で充分であることを示している。

(10)

製な点は基体として蒸熱(飽和蒸気、過熱蒸気)又は乾燥(乾燥加熱空気)によつてヒドロキシルアミンによるアクリル系樹脂の変性温度を100~230°Cで失活することである。

一般に基体の温度が高くなれば反応は速かに行なわれる傾向にあるが、235°C以上の高温になると、改質反応(変性)が局部的に起り且つ副反応を伴ない、又ヒドロキシルアミンの分解も生じるので変性が不充分になる。その上、以下の測定上得られる耐炎性試験は耐炎性ばかりでなく強度などの物理面でも薦めて劣る。

一方基体の温度が95°C以下のようにあまり低過になると、変性効率が非常に低下するので、反応に長時間を要し、本発明の目的とする連続処理法に對して極めて不利となる。

従つて基体としては飽和蒸気を用いる場合100°C以上好しくは105~110°C、過熱蒸気の場合100°C以上好しくは110~230°C、乾燥加熱空気の場合130°C以上好

(9)

第 1 表

	ヒドロキシルアミン付着量*	温度
蒸熱法	1.0% w/w	120°C
乾熱法	1.0%	160°C

*ヒドロキシルアミン濃度換算値を示す。

本発明で規定するアクリル系樹脂のジメチルホルムアミドに対する溶解度は試料約1gを精粹してこれをW₁とし、100ccのジメチルホルムアミドに90°Cで20分間浸漬し、グラスフィルターで濾して水洗。乾燥後、残渣を精粹してこれをW₂とした場合に次式で求められるものである。

$$\text{溶解度}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

本発明においてはアクリル系樹脂を連続的に熱変化する工程、つまり既成工程の直前にアクリル系樹脂を変性し、変性と焼成が2つの工程

(11)

は互いに有機的に連続化されている。例えば塗装と焼成工程の間に水洗及び予備乾燥の工程を導入することによって両工程の速度差を調整することが可能である。

次に焼成工程について説明する。

本発明の焼成は3.0リットル以下の空気中で一定の張力をかけながら前述の如く発生されたアクリル系繊維を連続的に移動させながら処理するものである。

焼成条件を文献するものとしては例えばヒドロキシルアミンによる発生性、即ち室温アクリル系繊維のジメチルホルムアミドに対する溶解度や焼成率の関係があり、それによつて焼成速度と時間が決定されるが焼成に繊維に与えられる張力や繊維の収束度(トウの開度)も付加される耐炎性繊維の機械的性能に影響を及ぼすので重要である。

第2回は単繊維強度1.5デニールのトウを用いし、後述する耐炎性以上上の強度を得るために2.8リットルで焼成した焼成の焼成時間と強度ア

(12)

耐炎性-A...炎。燃焼なし(耐炎性良好)

...B...炎は全くなし。右干焼が
出る(耐炎性良好)

...C...最初だけ炎がわずかにあ
るが、すぐに消火する(耐
炎性不良)

...D...炎。燃焼に認められる(耐
炎性不良)

耐炎性に対して直線を因るは原料アクリル系繊維の単繊維強度であり、一定の焼成速度で強度が大きい程焼成時間は長くなる。

次に機械的性能に特に大きな影響を与える焼成工程中の張力について説明すると、フィラメントヤーン、トウなどは繊維の長さ方向だけに張力をかけねば良いが、織物、編成物などの布用の場合は、巾方向の張力規制も必要であるが、何れにしても織物保持ないしは5%以下伸長させると優する張力をかけるのが好ましい。焼成時の繊維の収束度が極端に高いと織の伝わり方

(13)

昭和 43(49)- 5463112

クリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度との関係を示すものであり、ジメチルホルムアミド溶解度が低くなる程度時間は短縮され、工業的耐炎性繊維を生産する場合にはジメチルホルムアミド溶解度5.0%以下が必要であることを示している。

一定の耐炎性を得るための焼成速度と時間の関係は繊維が本の織時間は短かくなり、前者は逆比例の関係にあるが、焼成条件における性の面だけでなく機械的性能などとの品質とのバランスを総合的に考慮して決定する必要がある。

一般には酸化亜鉛空気中で3.0リットル以下たとえは空気中の場合では2.60~3.00リットル60分以下では焼成可能である。

本発明における耐炎性の判定は日本古(消防)行の火災耐火試験法「4.5枚ミクロバーナー法」(化粧紙)、その時の耐炎性を下記の如く4段階にランク付けしたものであり、耐炎性A、Bはすぐれた耐炎性を意味している。

(14)

及び繊維自身の燃焼強度が不均一になり、品質の安定化に悪影響を与えるので0.45g/m以下が好ましい。

次に本発明で直ちに点は、即ちアクリル系繊維を焼成上に付する速度を強度と向にいかれよりも速くしなければならないことである。

本発明の方法に従つてつくられた耐炎性繊維の品質をトウの例で述べると強度1.0~1.5g/m、伸度8~15%、乾結筋強度0.2~0.5g/mで衣料用繊維としての性能をもち、紡績以後の製品化加工にも何ら支障を与える。又得られた二次製品の機械的性能についても実用上懸念すべき点は全くない。

本発明は通常のアクリル繊維から耐炎性繊維を連続的に得ることを目的としているため、長尺品であれば、繊維の形態はフィラメント、トウ、紡織糸の他に織物、編成物の例れても良い。そして織物の場合は焼成装置にさらに巾方向の張力規制装置が設けられている必要があるが、得られた耐炎性製品は融めてすぐれた

(15)

風台や物件をもつてゐる。

以下本発明を実施例によつて説明する。

実施例 1.

アクリロニトリルを 9.5 重量%，酢酸ビニルを 7 重量% 含む三菱レイヨン社製のアクリル系繊維・ポンセル 17" (登録商標) プライト、1.5 フィラメントデニール、4.8 万トータルデニールのトウを下記の条件でバッティングし、酸液し、常圧 J 型スチーマー中を通過させて連続内にヒドロキシルアミンで変性処理し、洗浄した。

バッティング	A	B
ヒドロキシルアミン、硫酸塩	150g/8	150g/8
酢酸ナトリウム 3 水塩	#	300 #
増粘剤(アルギン酸ソーダ)	5g/8	5 #
pH	5.4	8.1
温度	20°C	20°C

状 態

60 %
スチーマジック条件

120°C × 1.5 分 (過熱蒸気使用)

(16)

上記条件を比較すると変性剤である A 条件の方がアルカリ性側の B 条件よりも耐炎性ばかりではなく機械的性能もはるかにすぐれていた。

第 2 表

試 料	耐炎性	密度(g)	強 度(kg)	伸 長度(g)	結 邪強度(g/4)
ヒドロキシルアミン A 条件処理	A	1.71	11	10	0.25
ヒドロキシルアミン B 条件処理	B-0	1.75	0.7	4	0.10
未処理	D	1.80	0.2	1	0.0

実施例 2.

アクリロニトリル 9.7 重量%，アクリル酸メチル 5 重量% からなる 1.204/4.02 のアクリル系フィラメントを下記の処理液に浸漬し、同処理液を繊維に対して 5.0 % 付着させた後 105°C の飽和蒸気で 1.5 分処理した。

そして引継き実施例 1 と同様にして測定を行つた。

(18)

沈殿浴条件

非イオン活性剤 100g

温 度 90°C

上記条件で変性されたアクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度を本文に述べた方法により別途測定したところ A 条件は 1.8 % であり B 条件は 1.5 % であつた。

なお変性前の繊維は 1.0 % 溶解した。

次に、変性された繊維を入口の温度が 150°C、中央部分が 280°C、出口が 200°C にコントロールされた焼成炉中を 6.0 分間 0.1 g/4 の威力をかけながら通過させて連続的に焼成した。

得られた繊維の性能を第 2 表に示した。なお、第 2 表には変性処理をしていない繊維を本実施例と同一条件で焼成して得られた繊維の性能も併せて示した。第 2 表より明らかのようにヒドロキシルアミン処理した場合には未処理の繊維に比べて耐炎性及び機械的性能がいずれもすぐれていた。

又ヒドロキシルアミン処理液の pH が異なる。

(19)

処理浴条件

ヒドロキシルアルミニウム硫酸塩 200g/8

第二リン酸アンモニウム 150 #

pH 6.2

温度 50°C

上記条件で変性されたアクリルフィラメントのジメチルホルムアミド溶解度は 2.0 % であり、変性前のジメチルホルムアミド溶解度は 1.0 % であつた。

焼成後の繊維性能は第 3 表に示した。なお第 3 表には変性処理をしていない繊維を本実施例と同じ条件で焼成して得られた繊維の性能も併せて示した。

第 3 表より明らかのように、ヒドロキシルアミン処理をした場合には耐炎性及び機械的性能がすぐれているのにに対し未処理の場合には耐炎性ばかりではなく機械的性能も劣つていた。

(19)

第 5 表

サンプル	耐炎性	燃焼(分)	強度 (g/4)	伸長 (%)	粘弹性 (g/4)
ヒドロキシルアミン処理	A	2.2	1.1	7	0.2
未処理	D	2.4	0.2	0.5	余白

実験例3

アクリロニトリル100%からなる2デニールのアクリル繊維を用いて4.8メートル巻手の单糸を紡績し、これより巾9.0cmの平織物をつくりつた。

この織物を下記の条件で処理浴に浸漬し、乾燥し、赤外線ヒーター炉をノンタッチで通過させて予備乾燥後、テンター式熱処理機を用いて空気中で連続的にヒドロキシルアミンによる液状処理と焼成を実施した。

処理浴条件

ヒドロキシルアミン濃度	100g/l
増粘剤(カナオン活性剤)	2g/l
pH	3.6

(20)

織した後に乾燥処理後に供給した織物を30分から取出してみたところ、織物に乾燥して灰黄色を呈してあり、そのジメチルホルムアミド溶解度は4.8%であつた。一方ヒドロキシルアミン浴で処理していないものは同様に着色していたが、そのジメチルホルムアミド溶解度は10.0%であつた。

第 4 表

ヒドロキシルアミン	処理	引張強度(%)		伸長(%)	
		強度	伸び	強度	伸び
ヒドロキシルアミン	B	7.3	2.4	11.0	9.3
同上未処理	C~D	1.5	1.6	1.0	1.1

実験例4

アクリロニトリルを8.5質量%、アクリル酸メチルを1.5質量%含む1.5デニールのアクリル系繊維からなる4.0メートル単糸を用いて巾9.0cmで内面組織の織地を編成した。こ

(22)

20°C(常温)

温度

校り率

6.0%

予備乾燥後の含水率

2.0%

乾燥および焼成条件

入口部温度 200°C

中央部温度 290°C

出口部温度 250°C

オーバーファイード率 1.0%

処理時間 40分

供られた繊維の性能は第4表に示す通りである。なお、第4表には変性処理を行わない繊維を本実験例と同じ条件で連続的に乾燥処理と焼成を行つて供られた繊維の性能も併せて示した。第4表より明らかのように、ヒドロキシルアミン処理をしない場合に紅外炎性及び機械的性能が極めて劣つてゐるのに対し同処理した場合には实用性の高い耐炎性繊物が得られた。

なおヒドロキシルアミン浴で処理し、予備乾

(21)

の織地を下記の条件で処理液に浸漬し、乾燥後、ステーミング処理、水洗、焼成を連続的に実施した。

なお、比較例として織地を直接焼成する他の本実験例と同様に操作した。

処理浴条件

ヒドロキシルアミン濃度	150g/l
トリポリリン酸ナトリウム	130g/l
増粘剤(アルギン酸ソーダ)	5g/l
pH	5.8
温度	20°C

校り率 6.0%
ステーミング条件 100°C × 20分

洗練浴条件

非イオン活性剤 1cc/l

温度 70°C

焼成はオーバーファイード率を1.5%、処理時間を20分にする他の実験例と同条件を採用した。

供られた繊維の性能は第5表の通りである。第5表より明らかのようにヒドロキシルアミン

(23)

外観をした場合には耐炎性及び機械的性能がすぐれているものに対し、未処理の場合には耐炎性及び機械的性能が共に劣っていた。

第 5 表					
処理前のジメチルホルムアミド溶解度(%)	耐炎性	引張強度(g/cm ²)	伸長率(%)	引張強度(g/cm ²)	伸長率(%)
ヒドロキシルアミン処理	A ~ B	4.0	2.5	3.5	6.3
未処理	C	0.5	0.2	1	3

実験例 5

実験例 1 と同様の樹脂からなるアクリル系繊維から通常の不織布上にかけて 114.25 g/m² の不織布を作成した。

この不織布に用いられた繊維構成は以下に示す繊維 A と B をそれぞれ 60% と 40% 混紡したものである。

(24)

次にヒドロキシルアミンで変性化された不織布をテンダー式の繊維処理機で 280 °C で 10 分間煮沸する様に連続的に焼成したところ第 6 表に示すようなすぐれた耐炎性を有し、風呂も良好な実用性の高い不織布が得られた。

なお、比較例として変性処理をしない他の実験例と同様に操作して得られた不織布は耐炎性がりであり、風呂は縮めて粗硬であり、またもろいため実用性は全くなかつた。

第 6 表

	耐炎性	開水蒸気	
		強	弱
ヒドロキシルアミン処理	A	8.5	8.8
未処理	C	17.0	16.5

4. 図面の簡単な説明

図 1 図はヒドロキシルアミンによる変性処理の時間と変性されたアクリル系繊維のジメチルホルムアミド溶解度の関係を示すものであり、

(24)

特許出願番号 5463115

原液 A	原液 B
単組成テニール	1.2
同上カット長	7.6%
ステーム取縮率	0%

この不織布を 100 °C の蒸気でステーム取縮させた後下記の条件で連続的にバッティングし、蒸散し、140 °C の常圧、過熱蒸気中に 10 分間煮沸させ、水洗、ソーピング処理を行つた。

バッティング

処理液条件

ヒドロキシルアミン硫酸塩	12.0 g/l
トリポリリン酸ソーダ	1.00%
アルギン酸ソーダ	5%
pH	5.6
温度	常温

脱り率

6.5%

洗練条件

非イオン活性剤 1 cc/l	
温度	70 °C

(25)

第 2 図は一定の耐炎性を有する繊維を得るためにヒドロキシルアミンで変性処理したアクリル系繊維を脱成する場合のジメチルホルムアミド溶解度と脱成時間の関係を示すものである。

特許出願人 三井レイヨン株式会社

代理人弁理士 田村式敬

木村芳男

